





Porous Moulded Bodies of Thermoplastic Polymers

Poröse gesinterte Formkörper aus thermoplastischen Polymeren

Patent number: DE19700760
Publication date: 1998-07-16
Inventor: SAIER HANS-DIETER DR (DE)
Applicant: MICRODYN MODULBAU GMBH & CO KG (DE)
Classification:
 - international: B29C67/04; B29C44/00; B29C67/20; B01D39/00
 - european: B01D39/16D4B; B01D67/00B; B01D67/00H10D;
 B01D71/26; B29C67/04; B29C67/20
Application number: DE19971000760 19970111
Priority number(s): DE19971000760 19970111

Also published as:

 WO9830624 (A1)
 EP0951502 (A1)
 CA2277189 (A1)
 EP0951502 (B1)

[Report a data error here](#)

Abstract of **DE19700760**

The invention concerns the production of porous moulded bodies by sintering a mixture of powdery thermoplastic polymer and a liquid whose boiling temperature is at least equal to or greater than the sintering temperature. Sintering is carried out in a mould and the method can be carried out continuously. The method is suitable for producing porous moulded bodies, such as pipes, plates and the like which can be used as filter, gas-absorption, ventilating and coalescing elements, as intake elements for oil, and as carriers for active substances, etc.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 197 00 760 C 2**

⑤① Int. Cl. 7:
B 29 C 67/04
B 29 C 44/00
B 29 C 67/20
B 01 D 39/00

②① Aktenzeichen: 197 00 760.0-16
②② Anmeldetag: 11. 1. 1997
④③ Offenlegungstag: 16. 7. 1998
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 9. 11. 2000

DE 197 00 760 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:
Microdyn Modulbau GmbH & Co. KG, 42289
Wuppertal, DE

⑦④ Vertreter:
Luderschmidt, Schüler & Partner GbR, 65189
Wiesbaden

⑦② Erfinder:
Saier, Hans-Dieter, Dr., 42855 Remscheid, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE	42 26 205 C2
DE	32 05 289 C2
DE	26 57 943 B2
DE	27 37 745 A1
GB	15 49 949
US	48 79 081

⑤④ Verfahren zur Herstellung von porösen Formkörpern aus thermoplastischen Polymeren, poröse Formkörper
und Verwendung der Formkörper

⑤⑦ Verfahren zur Herstellung von porösen Formkörpern
aus thermoplastischen Polymeren, in dem man ein Ge-
misch aus pulverförmigem Polymer und einer Flüssigkeit,
deren Siedetemperatur höher als die Sintertemperatur
der Polymeren ist, in eine formgebende Vorrichtung gibt,
das Gemisch in der Vorrichtung sintert, während des Sin-
terns das Entweichen von Flüssigkeit verhindert, den
Formkörper ggf. abkühlt und die Flüssigkeit abtrennt.

DE 197 00 760 C 2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von porösen, gesinterten Formkörpern aus thermoplastischen Polymeren, poröse Formkörper sowie deren Verwendung.

Poröse Formkörper aus thermoplastischen Polymeren werden vielfach aus Lösungen hergestellt. So kann man beispielsweise, wie in der DE 32 05 289 C2 beschrieben wird, insbesondere poröse Membranen herstellen, indem man ein Polymer in einem speziellen Lösungsmittelgemisch über die obere kritische Entmischungstemperatur erhitzt, die Lösung abkühlt und das Lösungsmittel extrahiert.

Das dort beschriebene Verfahren, welches eine Weiterentwicklung des in der DE 27 37 745 A1 offenbarten sogenannten Accurelverfahrens darstellt, ist für die Herstellung von kompakteren Formkörpern wenig geeignet. Insbesondere lassen sich Formkörper wie poröse Rohre nur unter größten Schwierigkeiten kontinuierlich herstellen. Auch das in der DE 42 26 205 C2 offenbarte Verfahren zur Herstellung von porösen Polyolefinmembranen arbeitet mit einer Schmelzphase, die Phasentrennung wird thermisch induziert.

Man hat sich auch schon bemüht, durch Sintern Polymerpulver aus thermoplastischen Materialien zu verarbeiten. So wird in der US 4 879 081 ein Verfahren beschrieben, bei dem molekular orientiertes thermoplastisches Material zerkleinert wird; die Partikel werden sodann einem Sinterprozeß unterworfen, um ein Material zu erhalten, in dem diskrete Teilchen mit anisotropen Eigenschaften verteilt sind. Bei der in dieser US-Patentschrift offenbarten Technologie entstehen aber keine porösen Formkörper.

Es ist auch bekannt, Pulver aus thermoplastischen Polymeren in einer Form zu sintern, ggf unter Druck, und den Formling nach dem Abkühlen aus der Form zu entfernen. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, daß es kontinuierlich nur sehr schwierig durchzuführen ist, daß man nur Sinterelemente von beschränkten Dimensionen herstellen kann, z. B. etwa 1 m Länge und daß auch die Porengröße nur mit großen Mühen zu kontrollieren ist, so daß die Reproduzierbarkeit des Verfahrens zu wünschen übrig läßt.

Schließlich wird in der GB 1 549 949 ein Verfahren zur Herstellung von offenporigem polymerem Material beschrieben, bei dem man thermoplastisches Polymer in Pulverform in Gegenwart einer organischen polaren Flüssigkeit, die einen Siedepunkt von 5 bis 20°C über der Erweichungstemperatur des Polymeren hat, unter Druck verpreßt; dieses Gebilde wird sodann mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 20 bis 190°C pro Minute aufgeheizt, wobei die Flüssigkeit gasförmig entweicht und eine gerichtete Porenstruktur mit u. a. kanalartigen Poren erzeugt. Durch die Anwesenheit von Kaliumbicarbonat, das sich unter diesen Prozeßbedingungen zersetzt, kann die Bildung der gerichteten Porenstruktur noch verstärkt werden.

In der DE 26 57 943 B2 wird ein Verfahren zur Herstellung von polymeren Materialien mit offenen Poren beschrieben, bei dem ein Polymer bzw. ein Gemisch aus Polymeren in Gegenwart einer organischen polaren Flüssigkeit in einer Form gepreßt wird, der Presskörper wird sodann außerhalb der Form einer Wärmebehandlung unterworfen. Bei dieser Wärmebehandlung entstehen durch das Entweichen der Flüssigkeit Poren, die eine gerichtete Struktur aufweisen.

Dem gegenüber wird gemäß der Erfindung ein Polymer bzw. ein Gemisch aus Polymeren und einer Flüssigkeit in einer Form gegeben und innerhalb der Form gesintert. Beim Sintern wird verhindert, dass die Flüssigkeit austreten kann, ferner erfolgt die Wärmebehandlung innerhalb der Form in einem Schritt.

Ein solches Verfahren wird in der DE 26 57 943 B2 weder vorgeschrieben noch nahegelegt.

Obwohl bereits zahlreiche Verfahren zur Herstellung von porösen Formkörpern bekannt sind, besteht noch ein Bedürfnis nach verbesserten Herstellungsverfahren, mit denen wirtschaftlich gesinterte Formkörper mit guten bzw. verbesserten Eigenschaften zugänglich sind und die sich vielseitig verwenden lassen.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das einfach und zuverlässig arbeitet, mit dem poröse Formkörper aus thermoplastischen Polymeren reproduzierbar mit einstellbarer Porosität und Porengröße zugänglich sind, das kontinuierlich durchführbar ist und das Formkörper mit wertvollen Eigenschaften liefert, die vielseitig verwendbar sind.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren gemäß der Lehre von Patentanspruch 1. Weitere vorteilhafte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in den Ansprüchen 2 bis 11 wiedergegeben. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind poröse Formkörper, wie sie in den Ansprüchen 12 bis 14 beschrieben werden. Schließlich ist Gegenstand der Erfindung auch die Verwendung der Formkörper gemäß den Ansprüchen von 15 bis 24.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden pulverförmige, thermoplastische Polymere verwendet. Diese sind im Handel erhältlich und können auf an sich bekannter Weise z. B. durch Ausfällen von Polymerlösungen, durch Versprühen oder auch durch Zerkleinern von Polymermaterial erhalten werden. Die eingesetzten Pulver können aus einem Polymer, aber auch aus Polymergemischen bestehen. Die mittlere Größe der Pulverteilchen kann innerhalb weiter Grenzen liegen, z. B. 2 bis 300 Micrometer betragen, insbesondere 2 bis 80 Micrometer. Bevorzugt werden Pulver mit einer mittleren Korngröße von 2 bis 80 Micrometer verwendet.

Das insbesondere als Pulver mit einer Korngröße von 2 bis 65 Micrometer vorliegende Polymer wird sodann mit der oder den vorgesehenen Flüssigkeiten vermengt. Dabei können je nach den gewählten Gewichtsanteilen pastenförmige bis suspensionsartige Gemenge entstehen.

Als Polymere sind übliche thermoplastische, insbesondere synthetische Polymere wie Polyolefine, z. B. Polyethylen, Polypropylen, Polymethylpenten, usw. sowie entsprechende Copolymere, Polykondensationspolymere wie Polyester oder Polyamid 66, aber auch Polyamid 6 geeignet. Weitere thermoplastische Polymere werden in der deutschen Offenlegungsschrift Nr. 2 737 745, auf die sich hier ausdrücklich bezogen wird, aufgezählt. Besonders vorteilhaft ist hochmolekulares Polyethylen.

Die verwendete Flüssigkeit bzw. das verwendete Flüssigkeitsgemisch darf das Polymer beim Vermengen und beim Sintern nicht oder praktisch nicht lösen. Der Siedepunkt der Flüssigkeit oder des Flüssigkeitsgemisches ist mindestens so hoch wie die gewählte Sintertemperatur, liegt jedoch vorzugsweise oberhalb der Sintertemperatur, vorteilhaft mindestens 10°, insbesondere 30°C über der Sintertemperatur. Der Verwendung einer Flüssigkeit im Sinne der Erfindung steht nicht entgegen, wenn das eingesetzte Polymer/Flüssigkeitsgemisch bei höheren Temperaturen als der Sintertemperatur als ein oder mehrphasige flüssige Lösung vorliegen kann.

Neben organischen Flüssigkeiten, die unter den Sinterbedingungen gegenüber dem eingesetzten Polymer inert sind, d. h. auch chemisch nicht angreifen wie z. B. natürliche Öle, z. B. Sojaöl, Rhizinöl, oder Glycerin, Polyglykole u. dgl. können auch anorganische Flüssigkeiten eingesetzt werden. So können selbst anorganische Säuren wie Schwefelsäure, wenn sie unter den Sinterbedingungen das Polymer nicht angreift, gemäß der Erfindung verwendet werden.

Das Verhältnis Polymer/Flüssigkeit kann in weiten Grenzen eingestellt werden und beträgt vorteilhaft 1 : 4 bis 3 : 1. Wichtig ist, daß genügend Flüssigkeit vorhanden ist, um beim Sintern die Pulverteilchen zu umgeben bzw. zu umhüllen, um so für eine optimale und gleichmäßige Erwärmung der Sintergemische zu sorgen. Die Flüssigkeit dient im übrigen auch bei der kontinuierlichen Herstellung als Transporthilfsmittel.

Durch Variieren des Verhältnisses Polymer/Flüssigkeit lassen sich die Porosität und die Porengröße beeinflussen. So steigt mit zunehmendem Anteil Flüssigkeit die Porosität an. Durch Auswahl der Korngröße der Pulver kann man die Porengröße steuern. Durch Auswahl der Flüssigkeiten oder durch Einsatz von Flüssigkeitsgemischen mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen lassen sich die mechanischen Eigenschaften beeinflussen.

Das pasten- oder suspensionsartige Gemisch wird so dann, ggf. nach einem Vorwärmen auf Temperaturen, die vorzugsweise mehrere Grade unterhalb der Sintertemperatur liegen, in eine formgebende Vorrichtung gebracht. Dies kann beispielsweise eine Form zur Herstellung von Platten sein, aber auch ein Formwerkzeug mit Mantel und Dorn zur Herstellung von Rohren. Das Sintern findet in der Form statt. Dabei soll ein Entweichen von Flüssigkeit vermieden werden. Dies kann z. B. dadurch geschehen, daß in einer geschlossenen Form gesintert wird.

Die Sintertemperatur hängt von dem Schmelzpunkt des verwendeten Polymers, aber auch von der Sinterdauer ab; sie soll so hoch sein, daß ein Verbinden der Polymerpulverteilchen stattfindet. Dabei verkleben die Teilchen mehr oder weniger an den Stellen, wo sie sich berühren. Dabei kann auch ein Zusammenschmelzen an diesen Berührungszonen eintreten. So können bei sehr kurzen Sinterzeiten, wie sie bei dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich sind, z. B. einige Sekunden wie 10 bis 20 Sekunden sogar etwa bei der Schmelztemperatur gesintert werden. Diese Zeiten sind so bemessen, daß ein völliges Aufschmelzen und Ineinanderlaufen der Teilchen nicht stattfindet.

Vor allem aber bei längeren Sinterzeiten liegt die Sintertemperatur knapp oder mehrere Grade unterhalb des Schmelzpunkts des verwendeten Polymers. Polyolefinpulver werden zweckmäßig bei 160 bis 210°C gesintert. Durch Anwendung von Druck kann das Zusammensintern der Pulver gefördert werden.

Nach dem Sintern wird ggf. abgekühlt und der Formling aus der Form genommen.

Das Verfahren läßt sich auch sehr vorteilhaft kontinuierlich durchführen, z. B. indem man das Gemisch Polymer/Flüssigkeit kontinuierlich einem langförmigen Werkzeug zum Formen von Rohren zuführt und den Sintervorgang innerhalb des Werkzeugs durchführt. Eine zum Fördern des Gemisches dienende Pumpvorrichtung preßt dasselbe in das Werkzeug. Der Dorn kann aus Glas bestehen und bildet zusammen mit dem Mantel den Rohrformkanal. Die Erwärmung erfolgt über das Außenrohr. Sie kann aber auch über das Innenrohr erfolgen; auch ein Erwärmen von Innen und Außen ist möglich. Zweckmäßig wird der Formling noch vor dem Verlassen des langförmigen Formwerkzeuges gekühlt. Das verwendete Formwerkzeug kann in mehrere Temperaturzonen unterteilt sein, z. B. eine Vorwärmzone, eine Sinterzone und eine Abkühlzone. Dabei ist es möglich mit sehr kurzen Formwerkzeugen zu arbeiten, z. B. von 20 bis 30 cm Länge. Das Rohr verläßt kontinuierlich das Werkzeug und kann beliebig lang ausgebildet werden.

Die Flüssigkeit kann auf verschiedene Weise entfernt werden, beispielsweise durch Ausblasen mittels eines Gases. Vorzugsweise wird sie jedoch durch Extraktion entfernt.

Die Struktur und die Eigenschaften der erhaltene Sinter-

formkörper lassen sich durch Einstellen der verschiedenen Verfahrensparameter steuern. So können Elastizität, Festigkeit, Härte, Sprödigkeit, Abrieb, Porosität und Durchlässigkeit für verschiedenste Substanzen z. B. durch Wahl des Polymers und entsprechender Flüssigkeiten sowie deren relativen Mengenverhältnisse, der Sintertemperatur und Sinterdauer, des beim Sintern angewandten Drucks und der Korngröße der eingestzten Pulver sowie ggf durch Zusatz von Additiven beeinflusst werden.

Nach dem Verfahren gemäß der Erfindung lassen sich die verschiedensten Formkörper herstellen, z. B. Platten, Stangen, tablettenförmige Körper, Rohre usw. Die Formkörper sind sehr vielseitig verwendbar und können z. B. als Unterlagen für Filtertücher oder Filtermembranen, als Verteilkörper für Flüssigkeiten oder Gase, als Filtermaterial, für Adsorptionszwecke usw. eingesetzt werden.

Auf Grund ihrer hervorragenden Saugkraft und Absorptionsfähigkeit können mit Hilfe von beispielsweise Rohren gemäß der Erfindung Öle aus Abwässern entfernt werden. Dabei werden z. B. ein oder mehrere Rohre z. B. senkrecht in das Absetzbecken gesteckt, so daß der obere Teil der Rohre oberhalb des Flüssigkeitsspiegels ist und der untere Teil mit einem Ableitungssystem verbunden ist. Der sich auf dem Wasser absetzende Ölfilm saugt sich quasi selbst in die Rohre ein, das Öl wird durch die Rohre abgeleitet.

Die Formkörper gemäß der Erfindung sind auch sehr geeignet zum Behandeln von Bädern wie Beizbäder und dergleichen. Ein weiteres Einsatzgebiet ist die Verwendung als Koaleszierenselement z. B. zum Koaleszieren von Natronlauge bei der Polycarbonatherstellung.

Es war besonders überraschend, daß sich entsprechend der Erfindung Sinterkörper aus thermoplastischen Polymeren mit so hervorragenden Eigenschaften herstellen lassen und daß es möglich wurde, nun auch kontinuierlich Formkörper mit größeren Dimensionen, z. B. Rohre mit beliebiger Länge einfach herzustellen.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich wirtschaftlich sehr vorteilhaft durchführen, ist gut kontrollierbar und führt zu reproduzierbaren Ergebnissen, was besonders bei kontinuierlicher Fahrweise von großem Vorteil ist. Durch Variation der einzelnen Verfahrensparameter wie eingesetzte Polymerart, Zusammensetzung von Polymergemischen, Sintertemperatur und Sinterdauer, Korngröße des Pulvers, Verhältnisse Flüssigkeit/Polymerpulver lassen sich gezielt innerhalb eines breiten Eigenschaftsspektrum Formkörper mit hervorragender Performance erhalten.

Die Formkörper sind sehr vielseitig einsetzbar und weisen anwendungstechnisch sehr interessante Eigenschaften auf.

Besonders bei Einsatz von hochpolymerem Polyethylen lassen sich poröse Formkörper mit hervorragender chemischer Stabilität wie ausgezeichnete Oxidationsbeständigkeit, Beständigkeit gegen Wassertoffperoxid und Chlorbeständigkeit erhalten.

Die Erfindung wird an Hand folgender Beispiele näher erläutert

Beispiel 1

Eine Mischung aus 56 Gewichtsteilen Polyethylenpulver GUR X 117 der Firma Hoechst AG mit einer mittleren Korngröße von 65 Micrometer und 44 Gewichtsteilen eines Gemischs aus Soyaöl und Rhizinusöl (75 : 25 Vol.-Teile) wurde kontinuierlich über eine Fördereinrichtung in ein langförmiges Rohrformwerkzeug mit Dorn und Mantel eingebracht; die Temperatur im Werkzeug betrug 180°C. Nach Verlassen der Form wurde abgekühlt und anschließend durch Extraktion mit Alkohol das Ölgemisch entfernt. Das

erhaltene Rohr ist porös, die Porengröße, bestimmt nach der Blaspunktmethode, betrug 3 Micrometer.

Beispiel 2

Es wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 angegeben, ein Rohr hergestellt. Es wurde lediglich anstelle des Gemisches Soyaöl/Rhizinöl Soyaöl als Flüssigkeit verwendet. Das nach Beispiel 2 erhaltene zeichnet sich gegenüber dem Rohr nach Beispiel 1 durch eine geringere Flexibilität aus.

Beispiel 3

In gleicher Weise wie in Beispiel 1, jedoch unter Verwendung eines rohrförmigen Werkzeugs wurde ein stabförmige Formkörper hergestellt, der porös war und die gleiche Porengröße wie das Rohr gemäß Beispiel 1 aufwies.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von porösen Formkörpern aus thermoplastischen Polymeren, in dem man ein Gemisch aus pulverförmigem Polymer und einer Flüssigkeit, deren Siedetemperatur höher als die Sintertemperatur der Polymeren ist, in eine formgebende Vorrichtung gibt, das Gemisch in der Vorrichtung sintert, während des Sinterns das Entweichen von Flüssigkeit verhindert, den Formkörper ggf. abkühlt und die Flüssigkeit abtrennt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, daß man ein Gemisch von Polymeren verwendet.
3. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Flüssigkeit von organischen Flüssigkeiten verwendet.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Polymere in Pulverform mit einer mittleren Korngröße von 2 bis 175 Micrometer verwendet.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Polymere und Flüssigkeit in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 4 bis 3 : 1 einsetzt.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polymer Polyolefine verwendet.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyolefine mit einem Molekulargewicht von 300 000 bis 10 000 000 kg/kmol (Dalton) verwendet.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Flüssigkeit hochsiedende Öle verwendet.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 dadurch gekennzeichnet, daß man das Gemisch aus Polymer und Flüssigkeit vor dem Sintern vorwärmt.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 dadurch gekennzeichnet, daß man das Formen und das Sintern kontinuierlich durchführt.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Flüssigkeit nach dem Sintern durch Extraktion entfernt.
12. Poröse Formkörper, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 mit einer Porosität von 20 bis 60% und einer mittleren Porengröße von 0,2 bis 50 Micrometer.
13. Formkörper in Form von porösen Rohren nach Anspruch 12 mit einem Außendurchmesser von 0,05

bis 2,5 cm und einem Innendurchmesser von 0,03 bis 2 cm.

14. Formkörper nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß er aus Polyethylen besteht.

15. Verwendung der Formkörper nach Anspruch 12, in Form von Platten als Unterlegplatten für Filtertücher und Filtermembranen.

16. Verwendung der Formkörper nach Anspruch 12 als Filterelemente.

17. Verwendung der Formkörper nach Anspruch 12 als Koaleszierungsselemente.

18. Verwendung der Formkörper nach Anspruch 12, 13 oder 14 als Sauglemente für freie Öle.

19. Verwendung der Formkörper nach einem der Ansprüche 12 bis 14 als Begasungs- oder Belüftungselemente.

20. Verwendung der Formkörper nach einem der Ansprüche 12 bis 14 als Träger für die Aufnahme oder Abgabe von Wirkstoffen.

21. Verwendung der Formkörper nach Anspruch 20 für die Aufnahme und Abgabe von Insektiziden.

22. Verwendung der Formkörper nach Anspruch 20 für die Aufnahme und Abgabe von Desinfektionsmitteln.

23. Verwendung der Formkörper nach Anspruch 20 für die Aufnahme und Abgabe von Duftmitteln.

24. Verwendung der Formkörper nach Anspruch 20 für die Aufnahme und Abgabe von Düngemitteln.